銅スパッタ薄膜内部の残留応力分布の X 線測定[†]

秋庭 義明* 木村 英彦* 坂上 卓**

Measurement of Residual Stress Distribution in Sputtered Cu Thin Films by X-Ray Method

by

Yoshiaki AKIWA*, Hidehiko KIMURA* and Taku SAKAUE**

Three kinds of copper thin films were fabricated by RF-magnetron sputtering. The target power was selected to be 10 and 150W to change the properties of the films. Thin glass sheet was used as a substrate. For the target power of 150W, the deposition time was selected to be 7 and 40min. The thickness was 0.6 μ m and 2.9 μ m, and the grain size measured was 243nm and 450nm, respectively. The grain size of thicker film was larger than that of thinner one. On the other hand, for the target power of 10W, the thickness and grain size were 2.4 μ m and 54nm, respectively. The grain size depends on the target power, too. The residual stress distribution in the films was measured by X-ray method. Several methods such as the grazing incidence X-ray diffraction method, the constant penetration depth method and the conventional $\sin^2\psi$ method were adopted. The measured weighted average stress increased with increasing depth. After taking the maximum value at about 0.3 μ m from the surface, the value decreased with increasing depth. The stress distribution near the surface in the films deposited at 150W was almost identical irrespective of thickness. On the other hand, for the target power of 10W, the stress distribution shifted to compression side. The reason could be explained by the effect of the thermal residual stress. The real stress distribution was estimated by using the optimization technique. The stress took the maximum value at 0.5 μ m from the surface, and was compressive near the substrate.

Key words: X-ray, Copper thin film, Stress distribution, Constant penetration depth method, GIXD

1 緒 言

スパッタリングによる薄膜形成は半導体電子部品や MEMS をはじめとして種々の産業分野において重要な基盤技術となってきた。特に、半導体分野においては配線等を含めて金属薄膜の適用が不可欠であり、エレクトロニマイグレーションやストレスマイグレーションに対する対策が必要となる。¹⁾ また、耐摩耗や絶縁を目的とした硬質薄膜の利用も多く、薄膜としての硬さや機械的性質が重要となる。基板と薄膜のはく離強度は両者の界面状態に大きく依存し、ナノインデンテーションを利用したはく離強度試験²⁾など、その評価手法がいくつか提案されている。一方、摩耗や変形には薄膜内部の応力状態が重要な因子となるため、膜自体の強度の観点から高信頼性を確保するためには膜中の応力評価が不可欠である。特にスパッタ薄膜においては、成膜条件によって結晶配向性や残留応力が大きく異なるため、その評価法の確立が急務である。

薄膜材料の非破壊応力評価としてはこれまで多くの取り組みがなされてきており、バルジ法³⁾や反り法⁴⁾等の機械的な測定方法をはじめとして、ラマン分光法⁵⁾や X 線法のように電磁波の散乱を利用した方法が適用されている。このうちラマン分光法は極微小領域の測定が可能

であるものの、金属材料のようなラマン不活性材料には適用できず、また内部の応力分布評価には有効でない。一方、バルジ法や反り法等の機械的方法では材料によらず応力評価が可能であるものの、膜全体としての平均的な応力値の評価に限られた。一般的に用いられる薄膜の厚みは数ミクロンからサブミクロン程度ではあるものの、実際の膜内部では応力分布が存在する可能性があり、変形や破壊挙動を検討するためには応力分布の評価が必要となる。

対象とする薄膜材料が結晶質である場合には回折法が有効である。⁶⁾ X 線は比較的材料内での減衰が少なく透過特性に優れるため、数ミクロン程度の厚さの材料特性評価に適する。^{7), 8)} しかしながら、通常用いられる応力測定法では数ミクロン以下の膜材料に対しては、やはり膜全体としての平均的な応力しか求められない。これに対して、X 線を試料表面にすれすれに低角度で入射する低角入射 X 線回折 (GIXD: Grazing Incidence X-ray Diffraction) 法ではナノメートルオーダーの極表面層の情報を得ることができる。Sathiyarayanan ら⁹⁾は腐食環境下で銅薄膜に生成される腐食生成物の検出に GIXD 法を用いている。また Doerner ら¹⁰⁾はアルミ薄膜に適用して、薄膜の極表面近傍でひずみ緩和が生じていることを明らかにした。

[†] 原稿受理 平成 20 年 10 月 16 日 Received Oct. 16, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, Dept. of Mech. Sci. and Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

** 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, Dept. of Mech. Sci. and Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

その後銅薄膜¹¹⁾やCdS¹²⁾薄膜でも同様の現象が認められている。しかしながらこれらは全てひずみ分布に注目したものであり、応力分布の測定に関する報告例はほとんどない。¹³⁾

そこで、本研究では膜厚が数ミクロン程度のスパッタ銅薄膜に対してX線法による低角入射X線回折法および侵入深さ一定法を適用し、膜内部の残留応力分布を測定した。

2 実験方法

2・1 材料および試験片

供試材にはスパッタリングによって成膜した銅薄膜を用いた。基材にはガラス基板 (CORNING 0211, 0.2×10×55mm) を用いた。成膜にはミニスパッタ装置 (ULVAC, MNS-2000-RF-T) を用い、ターゲットにはフルウチ化学社製の99.99%Cuを用いた。なお、ターゲットと基板の距離は70mmである。

試料は残留応力測定用に3種類用意した。試料の成膜条件をTable 1にまとめた。ターゲット出力が150Wで、成膜時間が7および40minとした試料07Mと40M。ターゲット出力を10W、被覆時間を10hとした試料10hである。07Mは40Mの成膜途中の状態と位置付けることができる。いずれの場合も基板ホルダー温度は室温とし、成膜前には100Wにて逆スパッタを施し、基材との密着性を確保した。

膜厚測定には走査型白色干渉顕微鏡 (ZYGO New View 6200) を用いて行った。基板上的銅の被覆している部分の一部をナイフではぎ取り、基板と銅薄膜の高低差を測定した。得られた膜厚は07M、40Mおよび10hに対してそれぞれ2.88 μ m、0.60 μ mおよび2.38 μ mであった。

2・2 X線応力測定

X線回折装置はMac Science社製、M21Xを用いて、3種類の方法で応力測定を行った。第一の方法は通常の $\sin^2\psi$ 法であり、特性X線としてCr-K α 線を用い、Cu220回折によって $\sin^2\psi$ が0から0.9まで0.1間隔で、側傾法を用いて測定した。Fig. 1に $\sin^2\psi$ と有効侵入深さの関係を示す。図中の破線が並傾法で実線が側傾法に対する計算結果である。図よりわかるように、X線有効侵入深さは、 $\sin^2\psi$ が0のときの3.1 μ mから0.9のときの1.0 μ mまで ψ 角の増加とともに減少する。従って、 ψ 角が変化するとともに侵入深さの重みが異なるデータとして回折角が測定されることとなる。

第2に表面極近傍の応力を測定するために、低角入射X線法を用いた。Fig. 2に低角入射X線法の光学系を示

Table 1 Conditions of deposition.

Specimen	07M	40M	10h
Working gas	Ar		
Base pressure (Pa)	3.0×10^{-4}		
Process pressure (Pa)	5.0×10^{-1}		
Target power (W)	150		10
Deposition time (min)	7	40	600
Film thickness (μ m)	0.602	2.88	2.38
Grain size (nm)	243	450	52.5

Fig. 1 Change in penetration depth with $\sin^2\psi$.

Fig. 2 Arrangement of GIXD.

す。図のように試料表面から α の角度でX線を入射し、やはり α の角度で回折X線を検出する。このとき、X線の有効侵入深さは屈折を考慮する必要がある。^{10), 11)}Cr-K α 特性X線のCuに対する侵入深さの関係をFig. 3に示す。図中の実線が低角入射X線法に対するもので、破線は通常の対称反射の場合の侵入深さである。全反射角は0.61degである。本研究では全反射角の0.6degから3.0degまで変化させた。このときの侵入深さは、4nmから180nmとなる。ひずみの決定に際してはCu粉末の回折角 ($2\theta = 127.197\text{deg}$) を無ひずみ材の格子面間隔として採用した。

第3の方法は侵入深さ一定法¹⁴⁾であり、低角入射X線回折法よりも材料内部の測定が可能である。Fig. 1にマークで示したように、侵入深さ一定法では並傾法と側傾法の曲線で囲まれる範囲内での測定が可能である。本研究

Fig. 3 Change in penetration depth with incident angle.

では、侵入深さを $0.3\mu\text{m}$ から $1.5\mu\text{m}$ に制御して測定した。

以上の測定において、特性X線および回折面は全て $\sin^2\psi$ 法の場合と同じである。応力の算出に際しては、いずれの場合も単結晶の弾性定数 ($c_{11} = 170$, $c_{12} = 122.5$, $c_{44} = 75.8\text{GPa}$)¹⁵⁾よりクレナーモデル¹⁶⁾で求めた回折弾性定数を用いた。Table 2 にX線条件をまとめる。

3 実験結果および考察

3・1 表面性状および結晶配向

Fig. 4 に試料表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。線分法で求まる平均結晶粒径は、07M、40M および 10h に対してそれぞれ 243nm 、 450nm および 53nm であり、成膜時間が短いほど、またターゲット出力が小さいほど結晶粒径が小さくなるのがわかる。

Fig. 5 に各試料に対して θ - 2θ スキャンした回折プロファイルを示す。ランダム配向に対応する JCPDS カード 4-836 では 111, 200, 220 の回折強度がそれぞれ $1:0.46:0.2$ であるのに対して、07M、40M、10h はそれぞれ、 $1:0.38:0.05$, $1:0.18:0.07$, $1:0.34:1.3$ であり、150W 材では 111 回折が強く、10W 材では 220 回折が強い。

3・2 残留応力分布

通常の $\sin^2\psi$ 法で残留応力を測定した。Fig. 6 に 40M 材での側傾法による測定結果を示す。前述のように各試料の配向特性はランダム材とは異なり、また膜内には応力分布が存在することが考えられるため $\sin^2\psi$ 線図の直線性が問題となるが、図よりわかるように $\sin^2\psi$ の値が 0 から 0.9 まではほぼ直線で近似できる。これより求まる残留応力は引張応力で、 197MPa である。他の試料についても

Table 2 X-ray conditions for stress measurement.

Equipment	Mac Science M21X
Characteristic X-ray	Cr-K α
Diffraction plane	Cu (220)
Diffraction angle, 2θ (deg)	127.2
Tube voltage (kV)	40
Tube current (mA)	200
2θ step width (deg)	0.04
Preset time (sec)	2 - 90

Fig. 4 SEM images of specimen surface.

Fig. 5 Diffraction profiles.

Fig. 6 $\sin^2\psi$ diagram measured by side-inclination method.

同様に、いずれも直線近似が可能で、07M では 175MPa であり、07M 材と 40M 材の差はさほど大きくない。また 10h 材は -46MPa の圧縮で、ターゲット出力が小さい方が圧縮となった。このように残留応力は成膜条件に大きく依存する。なお、結果は省略するが、残留応力に面内での方向性は認められず、ほぼ等二軸応力状態にあった。

40M 材の低角入射 X 線法で得られた代表的な回折プロファイルを Fig. 7 に示す。図中の点線は Cu 粉末で得ら

Fig. 7 Diffraction profiles obtained by GIXD.

れた回折ピーク位置である。薄膜より得られた回折ピーク位置は明らかに粉末のそれよりも低角になっており、格子面間隔が大きくなっていることがわかる。粉末の格子面間隔との比から、面内等二軸応力を仮定して応力を算出した。

また 40M 材について、侵入深さ一定法で得られた $\sin^2\psi$ 線図を Fig. 8 に示す。いずれの侵入深さにおいても測定データは直線で近似可能であり、この直線の勾配から応力を求めることができる。

以上のようにして得られた応力分布と侵入深さの関係を Fig. 9 にまとめる。図中の破線は側傾法による $\sin^2\psi$ 法で得られた値を示し、侵入深さが $0.2\mu\text{m}$ 以下のデータは低角入射 X 線法による測定結果で、 $0.2\mu\text{m}$ 以上が侵入深さ一定法による測定結果である。いずれの試料においても、低角入射 X 線法で測定された表面近傍の残留応力は、内部に入るにつれて引張りに大きくなっており、表面近傍での応力の低下が認められる。この領域の大きさは、 $\text{Al}^{11)}$ や $\text{CdS}^{12)}$ で報告されたひずみ緩和領域と同程度である。引張残留応力は侵入深さがおよそ $0.3\mu\text{m}$ 程度で最大値をとり、その後減少する。最も深い侵入深さで得られた値は、側傾法による $\sin^2\psi$ 法で得られた値にほぼ一致する。これは、前述のように $\sin^2\psi$ 法での侵入深さが $1.0\mu\text{m}$ から膜厚全体にわたるためと考えられる。07M と 40M については、成膜時間が異なるだけであり、07M の継続として 40M の残留応力が形成され则认为することができるが、両者の表面近傍の残留応力分布はほぼ同じであり、スパッタ時に膜内に侵入した作動ガスの抜け等によって、一旦表面近傍に形成された引張残留応力が、後続するスパッタによる局所的な加熱やピーニング効果によって緩和されるものと考えられるが、残留応力の形成機構については成膜時のその場観察等を通しての詳細な検討が必要であろう。なお、ターゲット出力の小さな 10h は全体的に低応力側にシフトした分布である。高ターゲット出力では成膜時の温度が高くなりやすいために、冷却による引張りの熱残留応力が導入されたものと考えられる。表面の応力と $0.3\mu\text{m}$ での最大応力との差はおよそ 200MPa であり、他の試料とほぼ同程度である。

Fig. 8 $\sin^2\psi$ diagram measured by constant penetration depth method.

(a) 07M

(b) 40M

(c) 10h

Fig. 9 Stress distribution as a function of penetration depth.

3・3 実応力分布

本研究で得られた残留応力分布は、全て内部方向について、X 線の吸収に基づくラプラス空間での重み付き平均であることを注意が必要である。既報¹⁸⁾では重み付き平均応力をもとに、逆問題解析で実応力分布を推定する方法を提案した。ここでは、40M の測定結果に対して解析を試みた。膜内の実応力分布を表面近傍（3 次）と、内部（2 次）の複合多項式で表せると仮定し、未知係数を最適化手法で求めた。¹⁸⁾

Fig. 10 (a) は丸印の測定データをもとにして、共役勾配法によって未知係数を決定した際に得られた重み付き

(a) Distribution of weighted average stress.

(b) Distribution of real residual stress.

Fig. 10 Analysis of real residual stress.

平均応力である。図よりわかるように、ほぼ実験結果を近似する結果が得られていることがわかる。Fig. 10 (b) は得られた実応力分布である。表面から引張残留応力が上昇し、約 $0.5\mu\text{m}$ で最大値をとった後に減少して、基板近傍では -160MPa 程度の圧縮になる。これより計算される膜中の平均応力は 117MPa である。また、走査型白色干渉顕微鏡 (ZYGO New View 6200) を用いて反り変形量を測定し、Stoney の関係⁴⁾から膜応力を求めた。

$$\sigma = \frac{\kappa E h_s^2}{6(1-\nu)h_f} \quad (1)$$

ここで κ は曲率、 h_s および h_f はそれぞれ基板と膜の厚さ、 E および ν は基板のヤング率とポアソン比で、一般的なガラスの値 $E=71\text{GPa}$ および $\nu=0.23$ を用いた。得られた値は 178MPa であり、やや高めではあるが近い値となった。Fig. 10 (b)の最大値は 580MPa と極めて大きく、焼きなました薄膜材の流動応力の最大値である 630MPa ¹⁹⁾に近い。前報⁸⁾では $\sin^2\psi$ 法による X 線応力が $100 \sim 200\text{MPa}$ で非線形性が生じることを報告した。40M 材は残留応力が 197MPa であるため、既に塑性領域にある可能性がある。実応力分布に対する詳細な定量評価については、粒径の深さ方向分布をも考慮して、今後さらに検討の必要があろう。

次いで Fig. 10 (b)の実応力分布が側傾法の $\sin^2\psi$ 線図に及ぼす影響を検討した。Fig. 11 は Fig. 10 (b)の実応

Fig. 11 Calculated $\sin^2\psi$ diagram.

力分布をもとに計算した $\sin^2\psi$ 線図である。 $\sin^2\psi$ が 0.9 のときの直線性からのずれが認められるが、非線形性はさほど顕著でない。このため、実験的に得られる $\sin^2\psi$ 線図も直線で近似できたものと考えられる。Fig. 10 (b)のように応力勾配が大きい場合でも、分布形によっては非線形性が生じにくい場合があることには注意が必要である。なお、計算で得られたデータを直線近似して得られる残留応力は 201MPa であり、実験結果の 197MPa に近い。

本研究では基板ホルダーの温度を室温として成膜したが、前述のように膜表面では昇温の可能性があり、測定された応力分布はこの熱残留応力の寄与も含んだものである。成膜温度を変化させた場合には応力分布も変化すると考えられるが、詳細については今後の課題である。

4 結 言

ガラス基板 Cu 薄膜内部の残留応力分布を X 線法によって測定した。得られた主な結果をまとめる。

(1) ターゲット出力が 150W の場合、成膜時間が長いほど結晶粒径は大きくなる。また、ターゲット出力が小さい方が平均粒径は小さい。

(2) ターゲット出力が 150W の場合、成膜時間によらず極表面近傍の重み付き平均の残留応力分布はほぼ同じであった。表面から内部にかけて引張残留応力が増加し、表面から $0.3\mu\text{m}$ 程度内部で最大値を取った後に減少した。10h 材ではほぼ同様な分布形で、全体に圧縮側にシフトした。

(3) 逆問題解析によって実空間での応力分布を予測した。計算される膜内平均応力は反り変形量から計算される値よりもやや小さいもののほぼ近い値となった。今後、定量的な詳細検討が必要である。

参 考 文 献

- 1) P. Borgessen, J. K. Lee, R. Gleixner and C. Y. Li, "Thermal-stress-induced voiding in narrow, passivated Cu line", Applied Physics Letter, Vol.60, No.6, pp.1706-1707 (1992).
- 2) V. Bellido-Gonzalez, N. Stefanopoulos and F. Deguilhen, "Friction monitored scratch adhesion testing", Surface and Coatings Technology, Vols.74-75, pp.884-889 (1995).

- 3) O. Tabata, K. Kawahata, S. Sugiyama and I. Igarashi, *Sensors Actuators*, Vol.20, pp.135-141 (1989).
- 4) G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis", *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol.82, pp.172-175 (1909).
- 5) I. D. Wolf, J. Vanhellemont, A. Romano-Rodriguez, H. Norstrom and H. E. Maes, "Micro-Raman study of stress distribution in local isolation structures and correlation with transmission electron microscopy", *Journal of Applied Physics*, Vol.71, pp.898-906 (1992).
- 6) K. Tanaka, K. Suzuki and Y. Akiniwa, "Evaluation of residual stresses by X-ray diffraction" (2006) Yokendo Ltd..
- 7) Y. Akiniwa, T. Suzuki, K. Aoki, M. Kawai and K. Tanaka, "X-ray evaluation of deformation damage in electrodeposited copper foil under tensile and fatigue loading", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.55, pp.627-633 (2006).
- 8) Y. Akiniwa, T. Suzuki and H. Kimura, "X-ray evaluation of deformation behaviour of copper thin films under uniaxial loading", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.74, pp.356-362 (2008).
- 9) S. Sathiyarayanan, M. Sahre and W. Kautek, "In-situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions", *Corrosion Science*, Vol.41, pp.1899-1909 (1999).
- 10) M. F. Doerner and S. Brennan, "Strain distribution in thin aluminum films using X-ray depth profiling", *Journal of Applied Physics*, Vol.63, pp.128-131 (1988).
- 11) C. J. Shute and J. B. Cohen, "Strain gradients in Al-2%Cu thin films", *Journal of Applied Physics*, Vol.70, pp.2104-2110 (1991).
- 12) R. Castro-Rodriguez, V. Sosa, A. I. Oliva, A. Iribarren, J. L. Pena and F. Caballero-Briones, "Strain gradients in polycrystalline CdS thin films", *Thin Solid Films*, Vol.373, pp.6-9 (2000).
- 13) K. Tanaka, Y. Akiniwa, M. Kawai and T. Ito, "Residual stress distribution in TiN thin films with texture measured by grazing incidence and scattering vector X-ray methods", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.54, pp.704-709 (2005).
- 14) Y. Akiniwa, K. Tanaka, K. Suzuki, E. Yanase, K. Nishio, Y. Kusumi, H. Okado and K. Arai, "Evaluation of residual stress distribution in shot-peened steel by synchrotron radiation", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, pp.764-769 (2003).
- 15) Y. A. Chang and L. Himmel, "Temperature dependence of the elastic constants of Cu, Ag, and Au above room temperature", *Journal of Applied Physics*, Vol.37, pp.3567-3572 (1966).
- 16) E. Kroener, "Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalla aus den Konstanten des Einkristalls", *Zeitschrift für Physik*, Vol.151, pp.504-518 (1958).
- 17) Y. Akiniwa, K. Tanaka and A. Nakatsu, "Evaluation of fatigue strength in very-long life regime of SNCM 439 steels", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.70, pp.1036-1041 (2004).
- 18) Y. Akiniwa and H. Kimura, "Determination of residual stress distribution in severe surface deformed steel by shot peening", *Materials Science Forum*, Vols.571-572, pp.15-20 (2008).
- 19) T. J. Balk, G. Dehm and E. Arzt, "Parallel glide : unexpected dislocation motion parallel to the substrate in ultrathin copper films", *Acta Materialia*, Vol.51, pp.4471-4485 (2003).